

Japanese Examined Patent Publication No.S48-25669

(JP-B-48-25669)

Title: ELECTROPHOTOGRAPHIC TONER

Claim:

1. A granular electrophotographic toner with homogeneous polarity and high chargeability comprising a thermoplastic resin and a dye, in which the dye is a salt of nigrosine free base with mono- or di-organic acid having 2 to 26 carbon atoms and the nigrosine salt is dissolved in the thermoplastic resin.

特 許 公 報

④ 公告 昭和48年(1973)7月31日

発明の数 1

(全 5 頁)

1

⑭ 電子写真用トナー

① 特 願 昭44—44594

② 出 願 昭44(1969)6月7日

優先権主張 ③ 1968年6月13日 ③ アメリカ 5
カ国 ④ 736552

③ 1968年10月23日 ③ アメ
リカ国 ④ 770122

⑦ 発 明 者 ジェームス・ロジャー・オルソン
アメリカ合衆国ニューヨーク州ロ
チェスター市パークミアー10

⑧ 出 願 人 イーストマン・コダック・カンパ
ニー

アメリカ合衆国ニューヨーク州
14650 ロチェスター市ステア
ト・ストリート343

⑫ 代 理 人 弁理士 湯浅恭三 外2名

発明の詳細な説明

本発明は電子写真用トナーに関するものである。20

回転磁気ブラシ法は静電気潜像の乾式現像法の一種で広域を均一に着色せしめたコピーを作る為の実際的手段を提供する。磁気ブラシを回転させるとキャリアとトナー粒子間の摩擦運動により磁性キャリア粒子とトナー微粒子の摩擦電気が生じる。そしてトナー粒子がキャリア粒子に静電気的吸引力によりひきつけられる。この磁気ブラシが回転するにつれ、荷電されたトナー粒子が潜像に密に近接せしめられ、潜像のより電荷の高い区域に静電気的吸引力により移転吸着せしめられ30

しかしながら、キャリア粒子とトナー粒子の間の静電気的吸引力が遠心力にうちあつだけ充分大でなければ磁気ブラシの回転作用によりトナー粒子が脱落せしめられる傾向がある。この為、ト35
ナー粒子が非荷電像域に散布され、望まじからざる背景着色を生じる原因となる。特にトナー粒子

が、ごく弱い荷電しか帯びぬ場合、このトナー散布の問題が大である。

背景着色の問題は高度に荷電せるトナーを用いれば有効に克服出来る。高度に荷電せるトナー粒子を用いれば、磁気ブラシを静電気潜像に近接させトナー粒子を荷電像域に吸着せしめる迄はトナー粒子をしつかりと磁気ブラシでのキャリア上に保持せしめることが出来る。

さらに又、トナー粒子が遠心力により複写装置の種々の部位に散乱し汚れたコピーが出来るようなこともない。

背景部にトナーのつかないコピーを得る為、トナー粒子は全て同じ極性に荷電されねばならない。

英国特許第1020182号にはポリスチレン、ポリスチレンに可溶な他の合成樹脂及び染料からなる組成物の粒子のトナーが記載されている。又、酒精可溶ニグロシンを含め多数の染料が記載されている。

本発明の目的の一つはニグロシン及びその誘導体の光学特性を有し、極めて均一に荷電され、しかも高度の荷電が可能なトナー物質を提供するにある。

本発明によれば、熱可塑性樹脂中に、炭素数2～26の有機モノ又はジカルボン酸のニグロシン塩の着色量を均一に溶解せしめたものからなる高度に荷電が出来、均一の極性をもつ、粒状の静電気トナーが提供せられる。

かかるニグロシンの有機カルボン酸塩を用いることにより、従来用いられていたニグロシン誘導体の場合よりも、より高度に荷電することが出来、しかもより均一な荷電を行わしめることが出来る。

本発明に於て、使用せられる熱可塑性樹脂には従来、静電気トナーに用いられて来た、その中に本発明で用いられるニグロシン塩が可溶な樹脂を包含する。それらは単独もしくは組合せの形で用いられる。かかる樹脂の例としてはポリスチレン、変性アルキッド樹脂、ポリアミド、ポリエステル

2

3

縮合物、例えば、ポリ(エチレン・グリコール-テレフタレート-イソフタレート)或は、ポリ(エチレン・グリコール-ネオペンチレングリコール-テレフタレート-イソフタレート)、ロジン変性マレイン酸アルキッド樹脂等があげられる。

本発明で用いられるニグロシンの有機酸塩には有機酸塩には有機モノ又はジカルボン酸のニグロシン塩が包含される。かかる有機酸の例としては通常炭素数2~26の脂肪族及び芳香族のモノカルボン酸、又はジカルボン酸が包含され、例えばクロロ酢酸、オクタノン酸、オレイン酸、ラウリン酸、ステアリン酸、ドコサノン酸、ヘキサコサノン酸、セバチン酸、アジピン酸、アサレイン酸、アビエチン酸等がある。

本発明で用いられるニグロシン塩はニグロシン遊離塩基と実質的中和量の少くとも1種の前述せる有機酸を原料双方の融点よりも高い温度で単に混合せしめるだけの常法で作られる。所望によりかなり過剰の遊離酸、又は遊離ニグロシン塩基を用いることも出来るが、通常かかる過剰の酸、又は塩基は当量に基いては約75%より大とすべきではない。

本発明のトナー組成物は融点が通常60~275℃の範囲内で、この温度は電子写真的に現像された像を支持体に融着せしめて安定化する場合の実際に使用される温度範囲である。一般にニグロシン塩及び熱可塑性樹脂の融点もこれと同じ範囲内である。しかしながら、得られるトナーの融点が60~275℃の範囲内であるならば、ニグロシン塩、又は熱可塑性樹脂の融点は上述の融点範囲外であつてもかまわない。

ニグロシンの有機酸塩以外にトナー組成物中には少量の色調節性染料を含有せしめて、より灰色にすることが出来る。かかる色調節性染料には例えば、1・4-ジヒドロキシ-5・8-ビス(4-メチルアニリノ)-9・10-アントラキノ及び4-(4-メチル-2-ニトロフェニルアゾ)-5-メチル-3-ピラゾロンがある。

好ましくは、この色調節性染料はトナーの摩擦電気荷電性を実質的に変更する程の量は存在せしめない。

本発明のトナー組成物は一般に3~8重量%のニグロシンの有機酸塩、92~97重量%の熱可塑性樹脂及び所望により約1.5重量%迄の色調節

4

性染料の固溶体からなる。しかしながらトナーの摩擦電気特性が保持される限り、さらに多くの色調節性染料を用いることが出来る。

この高度に荷電が可能で、均一な極性をもつトナー粒子は適当な揮発性溶媒中で溶液をスプレー乾燥するとか、充分混合して得た固化組成物を粉碎するとかの任意の通常の技術により作りうる。トナー粒子は平均直径が通常2~25μ、好ましくは5~15μであるが、特定の現像条件、又は現像剤組成物の場合にはこれより大きな粒子も用いる。

本発明のトナー粒子は通常の粒状キャリアー、例えば粉末状の鉄、磁性性酸化物、ガラスビーズ等と共に現像組成物に用いられる。通常、現像剤混合物は93~97重量%のキャリアー粒子と1~7重量%のトナー粒子を含有するが所望によりこの割合は種々に変更可能である。

以下実施例により本発明の詳細を説明する。

実施例 1

2重量部のステアリン酸を1重量部のニグロシン遊離塩基(62.1ステアリン酸/37.9ニグロシン塩基の当量比)とステアリン酸の融点(約69~70℃)で反応せしめた。得られたニグロシンステアレート18gを、ペンシルバニア・インダストリアル・ケミカル・コーポからピツコラステックD125として市販されている低分子量ポリスチレン150gと、ローム・アンド・ハース・カンパニーからアンバーラックD96として市販されているロジン変性マレイン酸アルキッド樹脂50gとの混合物に加え、これを加熱ビーカー中で135℃で攪拌混合した。

ニグロシン・ステアレートが充分とけたら、冷却し、固化せしめ、次で粉碎機で粉碎して、20メッシュ・スクリーンの目を通るようにし、さらにG.M.ヘルム・カンパニー・トロスト・ジェット・ミル・デイビジョン製のモデルGem T-Xなる流体エネルギーミルで直径25μ以下の粒子サイズ迄粉碎した。得られたトナーを次でグリデンカンパニーから市販されている60~120メッシュサイズの鉄粉に加え、トナー3重量%を含む静電気現像組成物を作つた。次に光導電性シートを荷電し、ライン像に対し露光し、50ボルト負にバイアスされた手動式磁気ブラシに上記現像組成物の保持されたものを用い、静電

5

気潜像を有する前記光導電体をブラッシングして現像した。

静電気像の上に作られたトナー像を、接触転写法で白色の受像シート紙に転写し、融着させて安定な永久コピーとした。

実施例 2

ニグロシン塩基 9 g とステアリン酸 10 g を実施例 1 の如く熔融樹脂に加えた。この混合物を実施例 1 の如く 135℃ で混合し、固化、粉碎して均一な極性のトナーを作った。実施例 1 の如く現像組成物を作った後、実施例 1 と同様に静電気潜像を現像し、転写、定着して濃い安定な像を得た。

実施例 3

実施例 1 と同様に、但し、ステアリン酸対ニグロシン塩基の当量比を 30.2 / 69.8 として、トナー及び現像剤を作り使用した。

得られた像は実施例 1 及び 2 のものと比較する優れたものであつた。

実施例 4

実施例 1 と同様の樹脂熔融物に固体、1 g 当り塩基 4.25 meq を含むニグロシン塩基 9 g 及び塩基を正確に中和するに充分量のステアリン酸 10.88 g (即ち、ステアリン酸対ニグロシン塩基の当量比 50 / 50) を加えた。

この熔融物の色は赤味を帯びた青である。次にここへ色調節性染料の 1・4-ジヒドロキシ-5・8-ビス-(4-メチルアニリノ)9・10-アントラキノン及び 4-(4-メチル-2-ニトロフェニルアゾ)-5-メチル-3-ピラゾロンを各々 1 g 加えて灰色となした。実施例 1 の如くにトナーと現像剤を作り、静電気潜像を現像し、転写し、定着して、背景域にトナー粒子の望ましくない沈着がみられない濃い安定な像のコピーを得た。上記トナーの一部を用いて、機械的に操作される磁気ブラシで静電気潜像の現像を行つた。この場合、2つのブラシを用い、その1つは、トナー2重量%を含む現像剤を使用し、他はトナー5重量%を含む現像剤を使用した。これらは70ボルト負にバイアスされ、90 r.p.m で回転せしめられた。得られた像は濃く鮮明であり、背景域はきれいだった。

参考例 1

実施例 1 と同様に、但しニグロシン塩基 9 g だけで、ステアリン酸を用いずにトナーを作った。

6

次にこのトナーで実施例 1 の如く現像剤を作り、静電気潜像を現像し、実施例 1 の如く転写、融着による定着を行つた。像の鮮明度は良好であつたが、像の濃度は小で又、非像背景域にトナー粒子の沈着が幾分生じた。

実施例 5

実施例 1 の熱可塑性ポリスチレン樹脂 26 g と実施例 1 のロジン変性マレイン酸アルキッド樹脂 8.7 g に、実施例 1 のステアリン酸-ニグロシン塩基反応生成物 2.7 g を加えた。これを次にジクロロメタン 45.2 ml にとかし、得られた溶液をスプレー乾燥して、但し、噴霧ガスとして窒素を用い、直径 25 μ 以下のトナー粒子を作った。

このスプレー乾燥したトナーを用い、実施例 1 の方法で現像剤を作り、静電気潜像を現像し、背景域にトナーの沈着がなくきれいな背景に濃く着色した像があるコピーを得た。

実施例 6

実施例 4 に述べた各成分を用いてトナーを作つた。この場合の混合はローラー付きの樹脂混合用ミルで 125℃ で行つた。

熔融物を冷却固化したのち、混合物 221 g をジクロロメタン 2680 ml にかし、実施例 6 の如く噴霧乾燥せしめた。得られたトナーを実施例 1 の方法で使用し、現像剤を作り、60 ボルト負にバイアスした手動式磁気ブラシで静電気潜像の現像を行つた。接触転写後、融着により安定化を行うと、背景域にトナーの付着していない濃い、鮮明像をもつコピーが得られた。

実施例 7

実施例 1 の熱可塑性ポリスチレン樹脂 150 g とロジン変性マレイン酸アルキッド樹脂 50 g にニグロシン塩基 9 g とアビエチン酸 1.0 g (アビエチン酸対ニグロシン塩基の当量比 48.8 / 51.2) を加えた。又、実施例 4 に記載した2種の色調節性染料を各々 1 g ずつ加えた。混合は実施例 1 と同様に、但し、熔融温度をアビエチン酸の熔融が確実に得られる温度 (アビエチン酸の融点 137 ~ 166℃) で実施した。

粉碎も実施例 1 と同様に行つた。実施例 1 と同様方法で現像剤を作り、50 ボルト負にバイアスした手動式磁気ブラシを用いて現像し、転写、定着を行い、濃い鮮明像をもち、背景域にはトナーの全く付着していない安定なコピーを得た。

7

8

実施例 8

実施例4の方法で、但し、ステアリン酸の代わりに、下記の有機酸を用いて8種のトナー(a)~(h)を作った。

(a) ラウリン酸	4.10g
(b) アゼライン酸	1.92g
(c) セバチン酸	2.06g
(d) アジピン酸	1.50g
(e) アビエチン酸	6.19g
(f) クロロ酢酸	1.94g
(g) ドコサノン酸	7.10g
(h) ヘキサコサノン酸	8.10g

混合は、各成分が完全に溶けるに十分な溶融温度で行った。これらのトナーを用い、実施例4の方法で現像剤を作り、静電気潜像の現像を行った。これらトナー(a)~(h)の各々を用いて得た像は何れも濃く鮮明であり、非像背景域には、トナー粒子の沈着が認められなかった。

実施例 9

実施例1と同様方法で、但し下記ニグロシン化合物を用い4種のトナー(a)~(d)を作った。

(a) ニグロシン塩基	9g (0.0384当量)	25
ステアリン酸	10.9g (0.0384当量)	
(b) ニグロシン塩基	9g (0.0384当量)	30
(c) 酒精可溶性ニグロシン	9g (ニュートラル)	
ステアリン酸(ソルベントとして)	10.9g (0.0384当量)	
(d) 酒精可溶性ニグロシン	9g (ニュートラル)	35

各トナーから実施例1の方法で現像剤を作った。各現像剤の一定重量部を、鉄の管の中にキャリア粒子が入れてあり、両端を200メツシユスクリーンで覆つてあるものの中に入れた。次にこの管に空気を送りトナー粒子をキャリアから吹きとばし、出口端の200メツシユスクリーンを通過させ、電位計で測定して始めの電位が0ボルトであるファラデー・ケージ・コンデンサー中に送

入した。ケージの壁に摩擦電氣的に荷電したトナー粒子が沈着するにつれ、その時々電位を電位計で測定した。この電位を電荷(マイクロコロンブス)に換算し、この値をファラデーケージに沈着した介トナーの重量(%)で割つて、g当りのネットトナー電荷(マイクロコロンブス)とした。このネットトナー電荷は試験した各トナーサンプルの荷電性を示すものである。4種のトナーの電荷/gは次の通りであつた。

トナー a	10.7 $\mu\text{c/g}$
トナー b	7.0 $\mu\text{c/g}$
トナー c	4.6 $\mu\text{c/g}$
トナー d	3.0 $\mu\text{c/g}$

このデータから、本発明のトナーの有利な荷電性が明らかである。

実施例 10

次の成分を各々含む3種のトナー(a)~(g)を実施例1の方法で作った。

(a) ポリスチレン(ビツコナステ イックD125)	200g
酒精可溶性ニグロシン	15g
(f) ポリスチレン(ビツコナステ イックD125)	80g
クマロンーインデン樹脂(ビ ツクマロン410HL)	120g
酒精可溶性ニグロシン	12g
(g) ポリスチレン(ビツコラステ イックD125)	200g
ニグロシン・ステアレート	14.8g

サンプル(e)及び(f)は本発明外のものでサンプル(g)は本発明範囲内のものである。

トナー(e),(f)及び(g)の各サンプルをガラススライド上でとかし顕微鏡でしらべた。サンプル(e)及び(f)は透明な非着色ポリマー中に染料粒子が分散されており、他方サンプル(g)は着色せるポリマーと幾分か非溶解染料粒子がみとめられた。

実施例1の方法で磁気ブラシ法でトナー(e),(f)及び(g)を用いて静電気像を現像した。トナー(e)及び(f)から得られた像は灰色であり、トナー(g)から得られた像は深紫色を示した。

トナー(g)を用いて現像した像だけが、非像域にトナーが全く付着していなかった。

9

各トナー(e), (f), (g)について実施例9の方法で荷電測定を行い、次の結果を得た。

トナーサンプル	電荷 ($\mu\text{c/g}$)
(e)	2.5
(f)	5.7
(g)	9.0

本発明のトナー(g)をトナー(e)及び(f)と比較すると、ニグロシンステアレートがポリスチレンに可溶性であり、他方酒精可溶性ニグロシンはポリスチレンに不溶性であることがわかる。又、ニグロシンステアレートを含むトナーは酒精可溶性ニグ

10

ロシンを含むものより荷電性が高いことも判る。

⑤特許請求の範囲

- 1 熱可塑性樹脂と染料とからなるトナーであつて該染料がニグロシン遊離塩基と炭素数2~26
- 5 のモノ又はジ有機酸との塩であり、このニグロシン塩が前記熱可塑性樹脂中に溶解せしめられている高度に荷電し得る均一極性の粒状電子写真用トナー。

⑥引用文献

特 公 昭44-9880